

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ В
АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ**

Полонянкина Д.П.¹, Борисов Р.В.²

**научные руководители: д-р.хим.наук проф. Денисов В.М.¹,
канд.хим.наук доцент Белоусов О.В.²**

¹*Сибирский Федеральный Университет, Россия*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН*

Наибольший интерес и практическую ценность среди нанесенных металлических катализаторов, по числу проводимых процессов, стоимости конечных продуктов, представляют катализаторы, содержащие благородные металлы, в частности моно- и биметаллические катализаторы на основе палладия [1, 2]. Широкое применение углерода в качестве носителя связано с его большой удельной поверхностью, химической инертностью и возможностью легкого извлечения платиновых металлов из отработавших свой срок катализаторов путем сжигания [3]. Катализаторы Pd/C находят широкое применение в нефтехимии, органической химии, производстве лекарств.

Несмотря на простоту состава Pd/C катализаторов, варьируя структурные характеристики палладия (дисперсность, форму частиц, распределение по зерну носителя) и углеродного носителя (размер гранул, пористость, удельную поверхность и т. д.), удастся создать целый набор катализаторов для широкого круга процессов [4]. Для получения образцов с заданными размерами и структурой частиц палладия и контроля их распределения по углеродному носителю, а так же стандартизации получаемых объектов, актуально разрабатывать методы автоклавного получения углеродных материалов.

В связи с этим цель настоящей работы – изучить закономерности формирования металлических высокодисперсных фаз на углеродсодержащих носителях в гидротермальных условиях.

Эксперименты проводили в лабораторных кварцевых и фторопластовых автоклавах при температурах 150°C и 170°C. Автоклавы нагревались в воздушном термостате, позволяющим производить перемешивание в вертикальной плоскости. Значения температуры поддерживались с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Все вещества, используемые в работе, имели квалификации не ниже «х.ч.». Хлорид тетрааммин палладия(II) и хлорид тетрааммин платины (II) получали по методике [5] из соответствующих хлоридов.

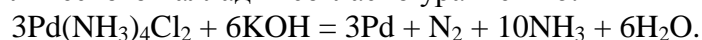
Содержания платины и палладия в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (AAnalyst-400, Perkin Elmer) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Agilent 7500a).

Электронные микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000, укомплектованного приставкой для энергодисперсионного микроанализа SwiftED-TM EDX, в условиях низкого вакуума на подложках из медной фольги. Удельную поверхность и пористость определяли с помощью анализатора Micromeritics ASAP-2420 (США) при 77К. Расчет удельной поверхности образцов проводился с использованием модели BET.

Известно [5], что водные растворы аминокомплексов металлов платиновой группы устойчивы при комнатных температурах. Однако, термодинамические расчеты показывают, что аминокомплексы платиновых металлов в водных растворах термодинамически неустойчивы, и должны восстанавливаться аммиаком до металла,

чего не происходит вследствие кинетических затруднений. При повышенных температурах кинетические затруднения должны исчезнуть, и реакция восстановления до металла будет протекать [6].

Было установлено, что при 170°C в среде 0,05М КОН происходит восстановление $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ до металлического палладия согласно уравнению:



Процесс начинается через 60 минут контакта хлорида тетраамминпалладия (II) с раствором гидроксида калия. После 240 минут количество палладия в растворе составило <1,0 мг/л. (табл. 1.), т.е. восстановление произошло почти полностью. Значения степени восстановления меньше 100% (табл.1), т.к. небольшое количество палладия восстановилось на стенках и крышке автоклава и не было учтено.

Таблица-1. Характеристики восстановления аммиачных солей палладия

№опыта	Комплекс	m _{металла} в к.с., мг	Среда	T, С	t, мин	m _{металла} в осадке, мг	Степень восстановления, %
1	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	149,8	0,01М NH_4OH	170	240	42,4	28
2	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	70,2	0,05М КОН	170	240	67,2	96

В качестве углеродных носителей для нанесения металлического палладия использовали гранулированный нанопористый углеродный модифицированный сорбент (НУМС), ультрадисперсный алмазный порошок (УДПА) и таунит. Углеродные сорбенты засыпали в автоклав, засыпали навеску хлорида тетраамминпалладия (II), заливали определенный объем 0,05М КОН и герметизировали. После чего помещали автоклав в нагретый до 170°C термостат на 240 минут или 360 минут и включали перемешивание. Результаты некоторых опытов представлены в табл.2.

Таблица-2. Характеристики восстановления $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ на углеродных носителях, 0,05М КОН, 170°C.

№ опыта	Носитель	m _{металла} в к.с., мг	t, мин	m, материала, мг	Расчетное содержание металла на углероде, %	Смет в растворе после опыта, мг/л	Спов-ти, м ² /г
1	НУМС	8,67	360	1003	0,86	2,5	353
2	НУМС	5,44	240	1219	0,45	2,0	355
3	НУМС	4,33	240	500	0,87	2,0	360
4	УДПА	5,07	240	1132	0,45	2,0	275
5	УДПА	36,57	240	1009	3,62	2,0	276
6	Таунит	5,03	240	1109	0,45	2,0	147

Процесс восстановления во всех приведенных в табл.2 случаях прошел полностью, что подтверждается отсутствием значимого количества палладия в растворах после экспериментов. На рисунке 1 приведены микрофотографии гранул углеродного материала НУМС после нанесения палладия.

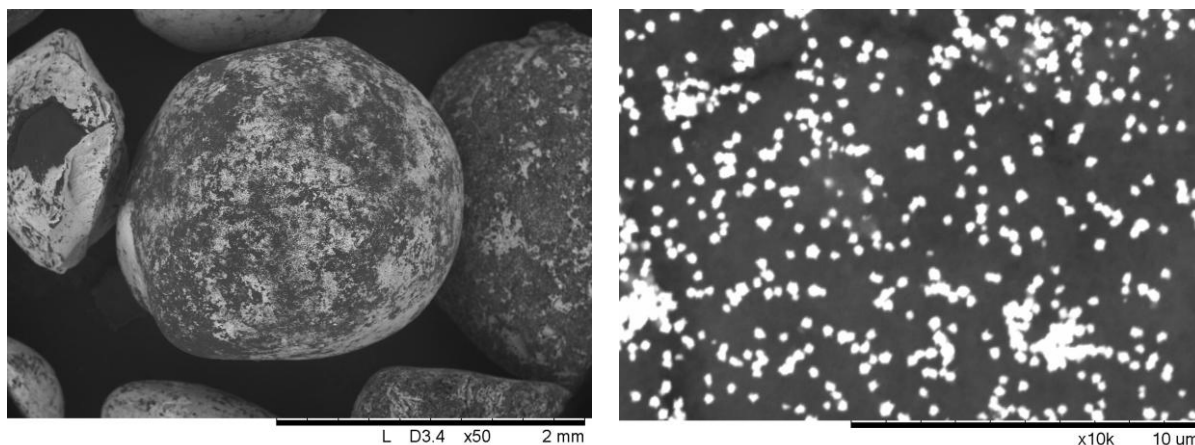


Рис.1. Фотографии гранул НУМС с нанесенным палладием (образец. №1, табл. 2), увеличение 50 и 10000 раз.

На фотографиях видно, что гранулы (темная фаза) покрыты светлой фазой, которая согласно рентгеноспектральному анализу представляет собой металлический палладий. Так же можно отметить небольшие участки гранул на которых восстановление не произошло.

На рисунке 2 приведена микрофотография скола гранулы с нанесенным палладием. Видно, что процесс восстановления прошел только по поверхности гранулы. Это может быть обусловлено, как спецификой самого углеродного материала, так и процедурами обработки гранул растворами аммиачных комплексов.

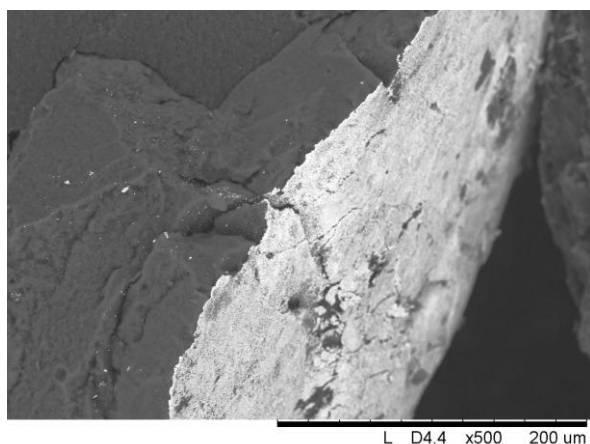


Рис.2. Фотография края скола гранулы НУМС с нанесенным Pd (образец. №1, табл. 2), увеличение 500 раз.

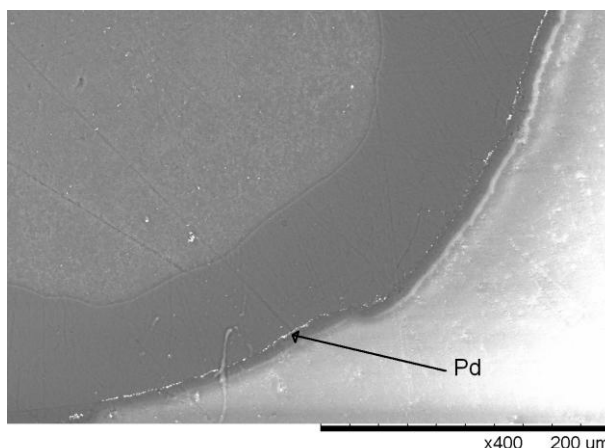


Рис.3. Фотография среза гранулы, (образец №2, табл. 2), увеличение 400 раз.

Таким образом, автоклавные технологии позволяют проводить восстановление палладия до металла с развитой удельной поверхностью из его амминокомплексов в щелочных средах. Данный способ можно использовать для целенаправленного формирования моно- и биметаллических фаз на различных углеродных носителях.

Литература.

1. Лисицин А.С., Пармон В.Н, Дуплякин В.К. и др. // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 4. С. 140-153.
2. Toebe M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. // J. Mol. Catal. A Chemical. 2001. V. 173. P. 75-98.
3. Семиколонов В. А.// Успехи химии. 1992. Т. 61. Вып.2. С.320-331.
4. Аль-Вадхав Х.А. // Вестник МИТХТ. 2012.Т.7. №1.
5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. / под.ред. Черняева И.И. 1964. М.: Наука.- 340 с.
6. Коваленко Н.Л., Вершков А.В., Мальчиков Г.Д. // Координационная химия. 1987. Т.13. №4. С.554-557.
7. Белоусов О.В. Дорохова Л.И., Соловьев Л.А. и др.//Журнал физической химии.2007.Т.81. №8.С.1479-1482.